

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-164400

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

C25F 1/00
B05D 3/10
B29B 17/02
C25F 5/00

(21)Application number : 11-344455

(71)Applicant : NIPPON HYOMEN KAGAKU KK

(22)Date of filing : 03.12.1999

(72)Inventor : SATO TAKAAKI
MAKINO TOSHIKI

(54) ELECTROLYTIC PEELING AGENT FOR PHENOLIC RESIN AND ELECTROLYTIC PEELING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrolytic peeling agent for a phenolic resin which can rapidly peel the phenolic resin applied on a metallic surface, is further capable of separating and removing the phenolic resin by circulating the peeling liquid with a pump, is continuously usable and is improved in working environmental and waste water treating properties, and to provide an electrolytic peeling method.

SOLUTION: The electrolytic peeling agent for the phenolic resin containing 5 to 500 g/L ≥ 1 kind of alkali hydroxides, 1 to 300 g/L ≥ 1 kind of organic amines, and further, 1 to 300 g/L ≥ 1 kind of organic acids and/or their salts and 0.01 to 50 g/L ≥ 1 kind of surfactants, and the electrolytic peeling method is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-164400
(P2001-164400A)

(43)公開日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 2 5 F 1/00		C 2 5 F 1/00	Z 4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/10		B 0 5 D 3/10	N 4 F 3 0 1
B 2 9 B 17/02		B 2 9 B 17/02	
C 2 5 F 5/00		C 2 5 F 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平11-344455	(71)出願人	000232656 日本表面化学株式会社 東京都新宿区市谷本村町2番11号
(22)出願日	平成11年12月3日(1999.12.3)	(72)発明者	佐藤 孝彰 神奈川県茅ヶ崎市萩園1136日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内
		(72)発明者	牧野 利昭 神奈川県茅ヶ崎市萩園1136日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内
		(74)代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェノール樹脂用電解剥離液及び電解剥離方法

(57)【要約】

【課題】 金属表面上に塗布されたフェノール樹脂を短時間で剥離することができ、更に剥離液をポンプ循環しフェノール樹脂を分離除去でき、連続使用を可能とし且つ作業環境性、廃水処理性を改善したフェノール樹脂用電解剥離液及び電解剥離方法を提供すること。

【解決手段】 水酸化アルカリの一種以上を5～500g/L、有機アミンの一種以上を1～300g/L含有し、更に有機酸及び/又その塩の一種以上を1～300g/L、界面活性剤の一種以上を0.01～50g/L含有するフェノール樹脂用電解剥離液及び電解剥離方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸化アルカリの一種以上を含有することを特徴とするフェノール樹脂用電解剥離液。

【請求項 2】 有機アミンの一種以上を更に含有することを特徴とする請求項 1 記載のフェノール樹脂用電解剥離液。

【請求項 3】 有機酸及び／又その塩の一種以上を更に含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフェノール樹脂用電解剥離液。

【請求項 4】 水酸化アルカリの一種以上を 5～500 g/L、有機アミンの一種以上を 1～300 g/L、有機酸及び／又その塩の一種以上を 1～300 g/L の濃度で含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のフェノール樹脂用電解剥離液。

【請求項 5】 界面活性剤の一種以上を 0.01～50 g/L の濃度で更に含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のフェノール樹脂用電解剥離液。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のフェノール樹脂用電解剥離液に、金属表面上に塗布されたフェノール樹脂を陽極又は陰極として浸漬し、0.5～50 A/dm² の電流密度で電解処理してフェノール樹脂塗膜を剥離させることを特徴とする、フェノール樹脂塗膜の電解剥離方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の電解剥離方法に、請求項 1～5 のいずれかに記載のフェノール樹脂用電解剥離液を連続的にポンプ循環して該電解剥離方法で剥離したフェノール樹脂を分離除去すること包含する、フェノール樹脂塗膜の連続電解剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属上に塗布されたフェノール樹脂の電解剥離液及び電解剥離方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フェノール樹脂は、金属に対する塗装性が非常に良好な上、安価で耐熱性、電気絶縁性、耐磨耗性、耐候性などが極めて優れる特長があり、金属上の塗料として広く使用されている。また、それらは、自動車関連の足踏み式ブレーキ装置や自動変速機等の製造工程においても使用されている。しかし、フェノール樹脂を金属表面上に塗布する際には、不均一な塗膜や密着欠陥等で不良品が発生する。この不良品や繰り返し使用する治具の再生処理の為に、フェノール樹脂を剥離させる工程が設けられる。従来よりこの剥離工程には塩素系溶剤を多量に含有した剥離液や水系有機溶剤を含有した酸性又はアルカリ性剥離液が使用され、浸漬、スプレー等の処理方法によりフェノール樹脂塗膜を剥離している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この様な従来技術では、有害な塩素系溶剤や引火性の高い溶剤

を含有する問題点があり、更にフェノール樹脂を完全に剥離するには長時間を要することから作業性に問題があった。また、剥離液中にはこの樹脂が溶解し蓄積するため、短期間で液の更新を余儀なくされ、コスト的に大きな負担になる問題点があるのみならず、更新時の老化廃液は、溶剤や樹脂を多量に含有する為、廃水処理が困難な状況であった。このような問題点の解決としては幾つかの方法が試みられているが、剥離性を向上させるとランニング性や廃水処理性等が低下するジレンマがあり、上記の問題点を克服するまでに至っていない状況であった。

【0004】本発明は、従来技術の問題点を鑑み、低公害性且つ生産性の良い剥離剤を鋭意研究した結果、従来技術では単に剥離液中に浸漬するだけの処理方法であったが、従来全く試みられていなかった電解剥離方法により従来の諸種の問題点の解決に成功したものである。本発明によれば、短時間に樹脂を剥離でき、剥離した樹脂は容易に分離除去でき、長期間のランニングが可能になり、コスト削減に成功したものである。更に、本発明によれば、塩素系溶剤を含有しなく、剥離液中には殆ど樹脂が溶解しない為、作業環境や廃水処理性の問題点も解決したものである。

【0005】すなわち、本発明は、フェノール樹脂を短時間で剥離し、且つ長期間使用でき、更に作業環境性、廃水処理性を改善したフェノール樹脂用電解剥離液及び電解剥離方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるフェノール樹脂用電解剥離液は、水酸化アルカリ、有機アミン、有機酸及び／又その塩、界面活性剤の組み合わせにより構成される。また、本発明のフェノール樹脂塗膜の電解剥離方法は、上記の電解剥離液に金属表面上に塗布されたフェノール樹脂を陰極又は陽極として浸漬し、電流密度 0.5～50 A/dm² の処理条件で電解処理して樹脂を剥離するものであり、更に剥離液を循環して剥離した樹脂を分離除去し、連続的に処理するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明のフェノール樹脂用電解剥離液及び電解剥離方法に関し詳細に説明する。本発明に係わるフェノール樹脂は、フェノール・ホルマリン樹脂（フェノール樹脂）、クレゾール・ホルマリン樹脂、変性フェノール樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、レゾルシン樹脂等のフェノール系樹脂である。

【0008】本発明の水酸化アルカリは、樹脂を腐食させると共に、剥離液に導電性を付与し、電気分解により発生する水素及び酸素ガスの作用により樹脂を離脱除去させる主成分であって、例えば水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水酸化アルカリ金属が挙げられる。これらは 5～500 g/L の濃度での使用が効果があり、特に 30～300 g/L が好ましい。

【0009】本発明で使用する有機アミンは、この作用が必ずしも明らかでないが、樹脂ポリマーの架橋を切断し、モノマー化させる成分であって、樹脂に亀裂を生じさせることにより剥離を促進させる効果が得られるものと考えられる。これらの有機アミンは、少なくとも1個のアミノ基を含有する脂肪族及び芳香族モノ又はポリアミン、それらのアンモニウム塩類、(ポリ)アルキレンポリアミン、アルカノールアミン等を包含し得る。

【0010】最適な有機アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ペンチルアミン、イソペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、N-メチルエチルアミン、N-エチルイソブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチルブチルアミン等の第一、第二及び第三アミン、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等のアンモニウム塩、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の(ポリ)アルキレンポリアミン、エタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、エチルモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、3-ジエチルアミン-1,2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン等のアルカノールアミン、コリン、アニリン、トルイジン、メチルアニリン、エチルアニリン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン等の芳香族アミンが挙げられる。これらは1~300g/Lの濃度で使用するのが好ましく、10~200g/Lで使用するの

【0011】本発明で使用する有機酸及び/又その塩は、水酸化アルカリの補助的な働きで剥離液の導電性を向上させ、樹脂の離脱を促進させる効果がある。使用できる有機酸及び/又はその塩としては、脂肪族及び芳香族のモノ又はポリカルボン酸、オキシカルボン酸、アミノ酸等、更には脂肪族及び芳香族のモノ又はポリスルホン酸等、これらの酸類の可溶性塩類、特にアルカリ金属塩が包含される。

【0012】有効な有機酸及び/又その塩としては、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン

酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、エチレンジアミン四酢酸、グリシン、ジグリコール酸、クエン酸、リンゴ酸、グリセリン酸、ニトリロ三酢酸等のカルボン酸及び/又そのアルカリ金属塩、またメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸及び/又そのアルカリ金属塩が挙げられる。これらは1~300g/Lの濃度で使用するのが好ましく、10~200g/Lの濃度で使用するの

【0013】本発明で使用する界面活性剤は有機アミンの作用を助長させ、樹脂を素材表面からの離脱を促進させる効果がある。浸透作用のある界面活性剤であるならば、陰イオン系、陽イオン系、両性、非イオン系のいずれも使用できるが、陰イオン系、非イオン系が望ましい。陰イオン系界面活性剤には、脂肪酸セッケン系界面活性剤、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル(又はアルコキシ)ナフタレンスルホン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸エステル酸塩、アルキロイルザルコシン、アルキロイルザルコシネート、アルキルスルホ酢酸塩、アルキルスルホカルボン酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルポリオキシエチレンスルホコハク酸塩等がある。上記の塩にはアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が含まれる。非イオン系界面活性剤には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(又はエステル)、ポリオキシアルキレンフェニル(又はアルキルフェニル)エーテル、ポリオキシアルキレンビスフェノールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物付加物、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレンヒマシ油、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルホルマリン縮合物、グリセリン(又はポリグリセリン)脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビタンモノ(セスキ、トリ)脂肪酸エステル、高級脂肪酸モノ(ジ)エタノールアミド、アルキル・アルキロイドアミド、オキシエチレンアルキルアミン等がある。その濃度は、0.01~50g/Lが実用範囲であり、0.1~10g/Lが好ましい。

【0014】次に、本発明の電解剥離方法においては、被処理物は本発明の剥離電解液に陽極又は陰極のどちらかとして浸漬し、電解処理に付されるが、陽極の方が剥

離効果が大きい。その対極は導電性且つ耐アルカリ性を備えた物質であればどれも使用できるが、ステンレス、鉄鋼が好ましい。その処理温度は実用範囲が広く、低温度でも高温度でも使用可能であるが、20～90℃が好ましい。また、電解の電流密度は、0.5～50 A/dm²が好ましい。更に、剥離し脱落した樹脂は、剥離液を常時循環し、耐アルカリ性の網、ろ布などのろ過材を通過させることにより容易に分離除去できるため、液の劣化がなく、連続的に使用できる。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の効果を実施例によって説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】実施例1～6

SUS304ステンレス板(50×100×0.3mm)を脱脂洗浄し、硫酸水溶液(100g/L、60℃、5分)で活性化した後、溶剤で可溶化したフェノール樹脂(大鹿振興(株)製D-22)0.2gを一部電極との通電部分を残し、バーコーターで均一に塗布し、120℃で15分乾燥させ、試験片を作製した。水酸化ナトリウム150g/Lの電解剥離液及びこれに表1で示す有機アミンを100g/L添加した電解剥離液を調製し、これらの電解剥離液に上記試験片を陽極として、また陰極としてSUS304ステンレス板を浸漬し、25℃、5A/dm²の条件で電解処理し、剥離時間を測定した。この結果を表1に示す。

【0017】実施例7～8

表1で示す電解剥離液に上記実施例1～6と同様の方法で作製した試験片を陰極として、SUS304ステンレス板を陽極として浸漬し、25℃、5A/dm²の条件で電解処理し、剥離時間を測定した。この結果を表1に示す。

【0018】実施例9～13

表1で示す水酸化ナトリウム5～500g/L、TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)1～300g/Lの電解剥離液に、上記実施例1～6と同様の方法で作製した試験片を陽極として、またSUS304ステンレス板を陰極として浸漬し、25℃、5A/dm²の条件

で電解処理し、剥離時間を測定した。この結果を表1に示す。

【0019】実施例14～20

表1で示す水酸化カリウム120g/L、TMAH70g/Lの水溶液に有機酸又は有機酸塩、界面活性剤を添加した電解剥離液を調製し、これに上記実施例1～6と同様の方法で作製した試験片を陽極として、またSUS304板を陰極として浸漬し、25℃、5A/dm²の条件で電解処理し、剥離時間を測定した。この結果を表1に示す。

【0020】実施例21～27

表1で示す水酸化リチウム80g/L、エチレンジアミン100g/Lの電解剥離液及びこれに有機酸又は有機酸塩、界面活性剤を添加した電解剥離液に、SPCC鋼板(50×100×0.3mm)を上記実施例1～6と同様の方法でもって作製した試験片を陽極として、またSPCC鋼板を陰極として浸漬し、温度20～90℃、電流密度0.5～50A/dm²の条件範囲で電解処理し、剥離時間を測定した。この結果を表1に示す。

【0021】実施例28

水酸化ナトリウム120g/L、TMAH70g/Lの電解剥離液及びこれにグルコン酸ソーダ80g/L、デモールN5g/L添加した電解剥離液に、実施例1～5と同様の方法で作製した試験片を陽極として、SUS304ステンレス板を陰極として浸漬し、25℃、5A/dm²の条件で完全に剥離するまで電解処理をする。これを繰り返すとともに電解剥離液をポンプ循環し、剥離した樹脂をステンレスメッシュで分離除去しながらランニングを続け、剥離時間を測定し、剥離性の劣化度を評価した。試験片を電解液1L当たり500枚処理したが、液状は黄褐色に着色する程度で殆ど変化がなく、剥離時間は初期(4分)と同様で全く変化がなかった。

【0022】比較例1～6

上記実施例1～6と同様方法で作製した試験片を表1で示す剥離液に所定条件で浸漬し、剥離時間を測定した。この結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

表 1

	剥離液						剥離条件			剥離時間 (分)
	水酸化アルカリ		有機アミン		有機溶剤		極性	電流密度 (A/dm ²)	温度 (℃)	
	種類	濃度(g/L)	種類	濃度(g/L)	種類	濃度(g/L)				
実 施 例	1	NaOH	150	—	—	—	陽極	5	25	18
	2	NaOH	150	エチレンジアミン	100	—	陽極	5	25	6
	3	NaOH	150	トリメチルアミン	100	—	陽極	5	25	6
	4	NaOH	150	ジメチルアミン	100	—	陽極	5	25	6
	5	NaOH	150	TMAH	100	—	陽極	5	25	6
	6	NaOH	150	コリン	100	—	陽極	5	25	6
	7	NaOH	150	トリメチルアミン	50	—	陰極	5	25	15
	8	NaOH	150	TMAH	50	—	陰極	5	25	15
	9	NaOH	5	TMAH	50	—	陽極	↑	↑	12
	10	NaOH	200	TMAH	50	—	陽極	↑	↑	6
	11	NaOH	500	TMAH	50	—	↑	↑	↑	9
	12	NaOH	60	TMAH	1	—	↑	↑	↑	13
	13	NaOH	60	TMAH	300	—	↑	↑	↑	5
	14	KOH	120	TMAH	70	—	↑	↑	↑	6
	15	KOH	120	TMAH	70	ジメチルアミン	↑	↑	↑	4
	16	KOH	120	TMAH	70	トリメチルアミン	↑	↑	↑	5
	17	KOH	120	TMAH	70	—	↑	↑	↑	5
	18	KOH	120	TMAH	70	—	↑	↑	↑	5
	19	KOH	120	TMAH	70	ジメチルアミン	↑	↑	↑	4
	20	KOH	120	TMAH	70	トリメチルアミン	↑	↑	↑	4
	21	LiOH	80	エチレンジアミン	100	—	↑	0.5	25	16
	22	LiOH	80	エチレンジアミン	100	—	↑	15	25	3
	23	LiOH	80	エチレンジアミン	100	—	↑	50	25	1以下

【0024】

【表2】

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】本発明に係わるフェノール樹脂の電解剥離液及び電解剥離方法は、従来技術に比べ格段に優れた剥離効果を示し、剥離したフェノール樹脂を分離回収することによって連続使用を可能にさせる。更に、剥離液に混入する樹脂量は極わずかで、塩素系溶剤は全く含有しない為、廃水処理が容易で、廃水処理コストの削減、水洗水の排水処理の軽減に優れており、工業上極めて有益である。

10

20

30

40

表 1 (続き)

実施例	24	L10H	NO	エチレンジアミン	100	ブホルン酸リ-ダ [*]	50	—	—	陽極	5	20	5
	25	L10H	80	エチレンジアミン	100	ブホルン酸リ-ダ [*]	50	—	—	↑	5	50	3
	26	L10H	80	エチレンジアミン	100	ブホルン酸リ-ダ [*]	50	—	—	↑	5	90	2
	27	L10H	80	エチレンジアミン	100	ブホルン酸リ-ダ [*]	50	(2) アセトン	1.0	↑	20	60	1以下
比較例	1			NaOH トリエタノールアミン		200g/L 60g/L				—	—	80	60以上
	2			NaOH トリエタノールアミン ブホルン酸リ-ダ [*]		120g/L 60g/L 40g/L				—	—	80	↑
	3			KOH エチレンジアミン ブホルン酸リ-ダ [*]		150g/L 100g/L 100g/L 10g/L				—	—	80	↑
	4			KOH トリエタノールアミン ブホルン酸リ-ダ [*]		100g/L 50g/L 160g/L 10g/L				—	—	80	30
	5			メチルピロリドン ブホルン酸リ-ダ [*]		80wt% 12wt% 8wt%				—	—	25	25

*1) 非イオン系界面活性剤 (三洋化成 (株) 製)
*2) アニオン系界面活性剤 (花王 (株) 製)

フロントページの続き

F ターム (参考) 4D075 BB20Z BB81Z CA02 CA18
CA23 CA32 DB01 DC11 EA06
EB32 EC01 EC07 EC35 EC54
4F301 AA22 AD10 BA02 BA12 BA22
BF06